

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10120409 A**

(43) Date of publication of application: **12.05.98**

(51) Int. Cl

**C01B 31/02  
B01D 11/04**

(21) Application number: **08297291**

(22) Date of filing: **17.10.96**

(71) Applicant: **TOYO TANSO KK TAJI KAZUYUKI**

(72) Inventor:  
**TAJI KAZUYUKI  
KASUYA ATSUO  
BARACHANDORAN JEYADEWAN  
TAKAHASHI HIDESHI  
GOTO TAKASHI  
TOJO TETSURO  
SOGABE TOSHIKI  
UKITA SHIGEYUKI  
NAGASAWA TAKESHI**

**(54) SEPARATION AND PURIFICATION OF  
MONOLAYERED NANOTUBE AND SEPARATION  
AND PURIFICATION OF METAL-INCLUDING  
NANOCAPSULE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain highly pure monolayered nanotubes by subjecting a carbon raw material containing the monolayered nanotubes to an impact treatment using polar solvent molecules and subsequently separating and purifying the mono-layered nanotubes.

SOLUTION: This method for separating and purifying monolayered nanotubes comprises dispersing a carbon raw material containing the monolayered nanotubes in a

small amount of a polar solvent, mixing the dispersion with distilled water, heating the mixture in a refluxing device, refluxing the polar solvent molecules, simultaneously subjecting the raw material containing the nanotubes to an impact treatment using the solvent molecules, pouring the refluxed dispersion into a sieve having relatively rough meshes to separate the monolayered nanotubes, uniformly heating the separated monolayered nanotubes in air heated at approximately 470°C, immersing the heated nanotubes in an acidic solution for approximately 12hr and subsequently subjecting the purified monolayered nanotubes having a purity of approximately 95% to an ultrasonic cleaning treatment.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120409

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
B 0 1 D 11/04		B 0 1 D 11/04	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-297291

(22) 出願日 平成8年(1996)10月17日

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 000222842  
東洋炭素株式会社  
大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(71) 出願人 596053644  
田路 和幸  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅12-102

(72) 発明者 田路 和幸  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅12-102

(72) 発明者 粕谷 厚生  
宮城県仙台市泉区加茂1丁目13-5

(74) 代理人 弁理士 梶 良之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単層ナノチューブの分離・精製方法及び金属内包ナノカプセルの分離・精製方法

(57) 【要約】

【課題】 簡単な操作で単層ナノチューブ含有カーボン原料から高純度の単層ナノチューブを効率良く得ると共に、金属内包ナノカプセルを単離することができる分離・精製方法を提供する。

【解決手段】 単層ナノチューブ含有カーボン原料から単層ナノチューブ及び金属内包ナノカプセルを分離・精製するに当たり、該単層ナノチューブ含有カーボン原料に予め極性溶媒分子による衝撃処理を施しておき、さらに焼成処理、酸処理をした後、超音波洗浄処理を施すこととした。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 単層ナノチューブ含有カーボン原料から単層ナノチューブを分離・精製するに当たり、該単層ナノチューブ含有カーボン原料に予め極性溶媒分子による衝撃処理を施しておくことを特徴とする単層ナノチューブの分離・精製方法。

【請求項2】 前記衝撃処理の後に、焼成処理及び酸処理を順次行うものである請求項1に記載の単層ナノチューブの分離・精製方法。

【請求項3】 前記衝撃処理の後、焼成処理に入る前に有機溶媒によるフラーレンの抽出処理を行うものである請求項2に記載の単層ナノチューブの分離・精製方法。

【請求項4】 単層ナノチューブ含有カーボン原料から単層ナノチューブを分離・精製するに当たり、該単層ナノチューブ含有カーボン原料に対し予め焼成処理をした後、極性溶媒分子による衝撃処理を行い、次いで超音波洗浄処理し、その後さらに酸処理することを特徴とする単層ナノチューブの分離・精製方法。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の最終的な処理の後に、さらに超音波洗浄処理をすることを特徴とする単層ナノチューブの分離・精製方法。

【請求項6】 単層ナノチューブ含有カーボン原料から金属内包ナノカプセルを分離・精製するに当たり、該単層ナノチューブ含有カーボン原料に予め極性溶媒分子による衝撃処理を施した後、焼成処理及び酸処理し、次いで超音波洗浄処理をすることを特徴とする金属内包ナノカプセルを分離・精製する方法。

【請求項7】 前記衝撃処理の後、焼成処理に入る前に有機溶媒によるフラーレンの抽出処理を行うものである請求項6に記載の金属内包ナノカプセルの分離・精製方法。

【請求項8】 単層ナノチューブ含有カーボン原料から金属内包ナノカプセルを分離・精製するに当たり、該単層ナノチューブ含有カーボン原料に対し予め焼成処理をした後、極性溶媒分子による衝撃処理を行い、次いで超音波洗浄処理し、その後さらに酸処理した後、再び超音波洗浄処理することを特徴とする金属内包ナノカプセルの分離・精製方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、単層ナノチューブ含有カーボン原料から高純度の単層ナノチューブを効率良く得ると共に、金属内包ナノカプセルを単離することができる分離・精製方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、Fe、Co、Ni等の遷移金属元素、それらの合金及び希土類元素等を詰め込んだ炭素棒、あるいはそれら種々の元素とカーボンとを複合化した炭素棒をアーク放電することにより、多層ではなく単

層のカーボンナノチューブ（以下、それぞれ前者を「多層ナノチューブ」、後者を「単層ナノチューブ」と称する。）が装置容器（チャンバー）内壁に付着したススの中に生成することが報告されている。

【0003】 単層ナノチューブは理論計算によると、チューブの円筒側面に存在する炭素六員環が円周方向にらせんピッチ描く構造をしており、また原子単位の結合により成り立っているため折れや曲げに強い構造をしていると考えられている。このため、そのような構造上の特性から派生する魅力的な物性（半導体や金属のような電子物性）が注目され、半導体、超電導性を利用した半導体素子、内部に金属を詰め込んだ量子細線、磁性を利用した磁気記録媒体、電子素子、アモルファス状ダイヤモンドの合成とその電子・光学材料への応用など、特にエレクトロニクス産業分野でその未知なる新素材の実用可能性について研究が進められている。その他にも、生命科学分野での酵素の活性阻害、DNAの切断、細胞分化促進、細胞毒性等の優れた研究用材料として注目されている。

【0004】 ところで、上述した単層ナノチューブの分離回収においては、触媒金属を利用していることもあって、アーク放電の副生成物として単層ナノチューブ以外に、グラファイト、アモルファスカーボン、フラーレン、金属内包ナノカプセル、金属微粒子と様々な物質が混在した状態で同時に生成する。従って、単層ナノチューブそのものの物性を測定したり、新素材としての応用可能性を研究するには、まず単層ナノチューブそのものを分離・精製する必要がある。そして、有効な分離・精製技術が確率できれば、従来にない価値ある機能性材料として実用化に向けてさらなる前進が期待される。しかし、これまでにアーク放電で生成したカーボン原料から単層ナノチューブを有効に分離・精製する技術は存在しない。

【0005】 これに対し、多層ナノチューブの分離・精製に関する研究は進んでおり、気相又は液相中での選択的な酸化処理を中心とする方法により、ほぼ満足できる程度に分離・精製が行える状況になっている。そこで、本発明者等は、まず多層ナノチューブの分離・精製方法を単層ナノチューブに対して適用できないか、その可能性を検討することから始めた。

【0006】 多層ナノチューブは、炭素電極をHeガス中でアーク放電させたときに陰極部に堆積して生ずる黒灰色の炭素物質のうち、その中心の黒色部分に高密度で存在する繊維状の物質である。そして、この繊維状物質の中には種々の形状の黒鉛粒子、アモルファスカーボン、カーボン粒子等が多数含まれており、これらの不純な炭素化合物から多層ナノチューブのみを有効に分離・精製する技術として、以下に示すいくつかの提案例がある。

【0007】 即ち、特開平7-48111号公報には、

多層ナノチューブを含む生成物を粉碎し、溶媒中に懸濁させた後、静置し又はフィルターでろ過することにより粗大な炭素物質を除去し、得られた懸濁液を遠心分離して多層ナノチューブを沈降させ、回収する方法が示されている。

【0008】また、特開平7-48440号公報には、空気、酸素、水蒸気、二酸化炭素が充満した炉内で多層ナノチューブを含む生成物を燃成し、酸化・燃焼によって多層ナノチューブ以外の共存炭素物質をガス化して除去する方法が示されている。さらに、この方法の改良技術に相当するものとして、湯村、大島らによって、Cu等の塩化物(触媒)をグラファイトの層間に導入し金属に還元した後酸化処理する方法が提案され(第8回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集P193(1995年)、物質工学工業技術研究報告vol13, No. 4 P251~260(1995年))、また宝田らによっていわゆるプラズマ焼成法が提案されている(化学工学vol159, No. 1 P42~43(1995))。

【0009】さらに、特開平6-228824号公報には、種々の炭素物質を含む多層ナノチューブ生成物をエタノール中で超音波処理し、得られた分散液を孔径10mmのガラスフィルターでろ過し、粗大炭素物質を除去した後、そのろ液を順次孔径の小さなフィルターでろ過を行い多層ナノチューブを分離する方法が示されている。また、前記分散液をゲルろ過液体クロマトグラフィーにより分離することも言及されている。

【0010】しかし、上記の多層ナノチューブについての分離・精製方法は、いずれも単層ナノチューブの分離・精製に適用することは不可能であるとの結論に達した。即ち、その主な原因は、単層ナノチューブの特異な物性にあり、反応性に富む不安定な単層ナノチューブは高温領域では全てグラファイトに転移するために、また、単層ナノチューブを含むススの中には多量のフラーレン、金属内包ナノカプセル、金属微粒子等が含まれているために、多層ナノチューブの分離・精製で試みられているような燃焼や酸化反応を中心とする方法では、単層ナノチューブの分離・精製は不可能だからである。

【0011】さらに、単層ナノチューブは多層ナノチューブと異なり、凝集力が強く、有機溶媒中においても凝集する性質を有するため、上述の多層ナノチューブの分離・精製で試みられたフィルター法、遠心分離法、ゲルろ過液体クロマトグラフィーによる分離法を採用することはできないからである。

【0012】そこで、本発明の目的は、簡単な操作で単層ナノチューブ含有カーボン原料から高純度の単層ナノチューブを効率良く得ると共に、金属内包ナノカプセルを単離することができる分離・精製方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明のうち請求項1記載の発明では、単層ナノチューブ含有カーボン原料から単層ナノチューブを分離・精製するに当たり、該単層ナノチューブ含有カーボン原料に予め極性溶媒分子による衝撃処理を施しておくことを特徴とするものである。このように予め単層ナノチューブ含有原料に対してミクロスコピックな分子衝撃を与えて原料と単層ナノチューブとの結合を弱めておくことにより、以後の一般的な処理操作で単層ナノチューブを簡単に分離・精製することができる。

【0014】この極性溶媒分子による衝撃処理技術は、本発明者等が先にした特許出願(特願平8-87443号)に係る「フラーレンの抽出方法」で開示した極性溶媒分子による衝撃処理技術を適用したものであり、本発明のすべてについて、発明特定事項の中核に位置する技術といえる。

【0015】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の構成に加えて、衝撃処理の後に、焼成処理及び酸処理を順次行うものであることを特徴とする。比較的簡単な処理工程の付加だけで、約95重量%程度の単層ナノチューブを分離・精製することができる。

【0016】また、請求項3記載の発明は、請求項2記載の発明の構成に加えて、衝撃処理の後、焼成処理に入る前に有機溶媒によるフラーレンの抽出処理を行うものであることを特徴とする。これにより、フラーレンが除かれ、さらに微粒子状グラファイトの除去も行なわれ、請求項2記載の発明の効果を一層顕著なものとすることができる。

【0017】また、請求項4記載の発明は、単層ナノチューブ含有カーボン原料から単層ナノチューブを分離・精製するに当たり、該単層ナノチューブ含有カーボン原料に対し予め焼成処理をした後、極性溶媒分子による衝撃処理を行い、次いで超音波洗浄処理し、その後さらに酸処理することを特徴とする。この結果、比較的簡単な処理工程の組み合わせの自由度が広がり、汎用化の促進に寄与することができる。

【0018】また、請求項5記載の発明は、請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の発明の構成に加えて、さらに必要に応じて超音波洗浄処理することを特徴とする。これにより、99重量%又はそれ以上の純度の高い単層ナノチューブを分離・精製することができる。

【0019】また、請求項6、請求項7及び請求項8記載の発明は、それぞれ請求項2、請求項3、請求項4における最終処理工程(酸処理工程)の後に超音波洗浄処理工程を付加したものであり、高純度の単層ナノチューブだけでなく、金属内包ナノカプセルを分離・精製することができる。金属内包ナノカプセル中の金属は非常に安定して存在し、新規な物質として注目されており、例えば生体用トレーサー等の機能性材料として注目されているものであるが、これまでに金属内包ナノカプセルに

ついでに分離・精製の報告例はなく、有効な分離・精製技術の開発が待たれていた。請求項6乃至請求項8のいずれかに記載の発明は、これに應えるものである。

【0020】以下、本発明を詳しく説明する。上述の「単層ナノチューブ含有カーボン原料」の代表例はいわゆるススである。ススの構造を簡単に説明すると、まず単層ナノチューブは、陽極炭素棒に詰め込んだFe、Niなど、又はそれらを混合した炭素棒のアーク放電により、直径約1nmのチューブが数本集まった束状のバンドル（直径数nm）となって生成する。これらのバンドルは触媒として用いたFe、Ni等の金属微粒子から別個独立して自由な方向に成長し、そしてバンドル同士が複雑に絡み合ってネットワークを形成する。

【0021】このバンドルで構成されるネットワークの中には、Fe、Ni等及びその合金粒子やアモルファスカーボンの塊、グラファイト等が取り込まれており、このため単層ナノチューブを含むススは、スポンジのような弾力性を有している。このように、ススには単層ナノチューブ以外に様々な炭素物質や金属微粒子が含まれているため、多層ナノチューブの分離・精製には効果的であった燃焼操作だけでは、高純度の単層ナノチューブを分離・精製することは不可能である。

【0022】そこで、本発明者等は、先にした特許出願に係る「フラーレンの抽出方法」で採用したミクロスコピックな粉碎手段である極性溶媒分子による衝撃処理技術を単層ナノチューブの分離・精製の中核として利用すれば、基本的に単層ナノチューブの分離・精製が可能となるはずであり、また他の比較的簡単な単位操作を組み合わせることで分離・精製の精度を高められるはずとの考えに到達し、その指針の下に鋭意実験を行った。その結果、ススから高純度の単層ナノチューブを効率良く得ることができ、さらに超音波洗浄処理を付加すれば、金属内包ナノカプセルの分離・精製もできることを確認できたものである。以下、本発明の特定事項として採用する各单位処理操作ごとにその技術的意義（内容、役割）を明らかにする。

#### 【0023】(1) 極性溶媒分子による衝撃処理

本発明すべてについて根幹をなす技術である。単層ナノチューブを含む少量のエタノール等で分散した後、蒸留水と混合し、還流装置に入れて加熱し、極性溶媒分子を還流させながら、溶媒分子による衝撃処理を施す。次いで、還流後の分散液を比較的粗い篩に注ぐ。この操作により、篩上には単層ナノチューブが残り、アモルファスカーボン、粉碎されたグラファイト等の微粒子の大部分が除かれる。単層ナノチューブの純度をさらに高めるには、下記(2)～(4)のような単位処理操作を適宜付加することが有効である。

#### 【0024】(2) フラーレンの溶媒抽出

フラーレンは、有機溶媒に対して高い溶解度を持つため、例えばトルエンを用いたソックスレー抽出によって

フラーレンを簡単に除去することが可能である。この場合、フラーレンの除去だけでなく、同時に上記(1)の衝撃処理操作でミクロスコピックに粉碎されたグラファイト微粒子もそのほとんどが除かれる。なお、上記

(1)の衝撃処理と次に述べる焼成処理及び酸処理を十分に施すことによって所定の純度の単層ナノチューブが得られ、フラーレンの単離を必要としない場合は、本抽出処理操作を省略することも可能である。

#### 【0025】(3) 焼成処理

焼成処理操作は、多層ナノチューブを含むススからの分離回収する技術の基本的手段として種々試みられている方法であるが、単層ナノチューブの精製効果を上げるには、適切な焼成条件（温度、時間の設定）が重要である。即ち、本発明者等は、処理温度が高い場合や長時間に及ぶ場合には、単層ナノチューブは空気中で容易にグラファイト化が進むことを見出した。この焼成処理操作は、単層ナノチューブの分離・精製時間の短縮には必須の処理操作であり、残留アモルファスカーボン及びフラーレンの除去に効果がある。焼成時は、約470°Cの空气中で均一に加熱することが必要である。また上記(1)の極性溶媒分子による衝撃処理の前に本焼成処理を行う場合であっても、本発明の効果（高純度の単層ナノチューブを効率良く分離回収できる効果）に変わりはない。

#### 【0026】(4) 酸処理

酸処理操作は、ススから金属微粒子を取り除くために行うものである。通常、6MのHClを使用し、焼成後のススをこのHCl溶液中に12時間程度浸漬することによってFe、Ni等及びそれらの合金をほとんど溶解・分離することができる。上記(1)の極性溶媒分子による衝撃処理操作を必須とする限り、いずれの方法の場合においても、酸処理の後、水洗により酸を除去して乾燥させた段階で、単層ナノチューブの純度は約95%、原子比で99%に達していることを確認された。

#### 【0027】(5) 超音波洗浄処理

上記(4)の酸処理を経て得られた単層ナノチューブのネットワークには、金属微粒子がグラファイトライク層で完全に包まれた金属内包ナノカプセルと破損したナノカプセルが残存している。ところで、ススの中の金属微粒子は、通常、二種類の形態で存在する。即ち、単層ナノチューブの成長端になっているものと、ナノカプセルに内包されたものである。

【0028】前者は、アモルファスカーボンやフラーレンに覆われているが、上述したように(1)の極性溶媒分子による衝撃処理操作、(2)の酸処理操作により、すでにアモルファスカーボンとフラーレンが除かれているため、酸処理で簡単に溶解除去される。しかし、後者のナノカプセル中に内包された金属は、グラファイト層で覆われているために、上記(1)～(4)までの一連の操作で除去されずに残存している。

【0029】本発明者等は、金属内包ナノカプセルの外側を覆っているグラファイト層を破壊するに有効な操作を決定するに際し、単層ナノチューブが所々束になって絡み合った繊維状のネットワークを形成している事情を考慮して、超音波洗浄処理操作が有効なはずとの予測を立て、実験を行った。その結果、酸処理後の単層ナノチューブを水の中で超音波洗浄することによって、単層ナノチューブの凝集体から金属内包ナノカプセルを分離し得ることを見出したものである。即ち、酸処理後の単層ナノチューブを含む水溶液に対し超音波洗浄処理を施すこれにより、単層ナノチューブは凝集沈殿する一方、金属内包ナノカプセルは浮上した。さらに超音波洗浄を何回かくりかえすことにより、単層ナノチューブの純度をさらに向上させられるだけでなく、金属内包ナノカプセルの単離を一層確実にすることに成功したものである。

【0030】本発明者等は、多層ナノチューブの分離・精製には有効とされる焼成処理が単層ナノチューブの場合には全く効果がない理由について種々考察したが、結局、多層ナノチューブの焼成温度がグラファイト粒子やナノカプセルのそれよりも高いのに対し、単層ナノチューブでは、その焼成温度及びグラファイトへの転移温度がグラファイト粒子や金属内包ナノカプセルよりも低いことに起因しているものと考えられる。これに対し、極性溶媒分子による衝撃処理により、グラファイト微粒子やナノカプセルの分離・洗浄を可能ならしめたこと、さらにナノカプセルのグラファイト層を破壊し、酸処理による金属内包ナノカプセルの除去に有効であったため、単層ナノチューブの分離・精製に成功したものと判断している。

【0031】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術的範囲に包含される

【0032】

【実施例】単層ナノチューブを含むススの合成は、ヘリウムガスを充填したチャンバー内でアーク放電を用いて行った。陰極には直径10mmの高純度グラファイトロッドを使用し、陽極には、直径6mmの高純度グラファイトロッドの中心部に直径3.2mmの穴をあけてFeとNiの金属粉末(和光純薬製、純度99.9%)と高純度グラファイト粉末を重量比で1:1:3の混合比で混ぜたものを充填して使用した。このように調製したコンジット炭素棒中の全金属含有量は、全炭素濃度の原子比で6%とした。

【0033】また、ヘリウムガスの圧力を100 Torrとし、放電電流は70A、電極間隙は手で約1.0mmに保持した。生成したススは、チャンバーの天板、側面上部に付着したものを回収し均一に混合した後、その中から単層ナノチューブの分離・精製を試み

た。

【0034】以下、単層ナノチューブの生成状態、処理の進行状態等の観察には、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。また金属微粒子とグラファイト粒子等の残存割合を知るためにX線回折法(XRD)による測定も併用した。さらに、Aryonレーザーを用いたラマン散乱法による測定により単層ナノチューブの純度の変化を追跡した。

【0035】ところで、単層ナノチューブのラマン散乱スペクトルは、グラファイトやアモルファスカーボンと著しく異なったものとなる。即ち、グラファイトとアモルファスカーボンでは、振動数が $1575\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350\text{ cm}^{-1}$ の位置にそれぞれ1本のピークが観察され、多層ナノチューブではグラファイトと完全に同じ位置に1本の散乱ピークが観測される。しかし、単層ナノチューブの場合は、この1本のピークが2本の散乱ピーク $1565\text{ cm}^{-1}$ と $1590\text{ cm}^{-1}$ に分裂して観測される。このような単層ナノチューブの振動モードは、円筒をしているナノチューブの断面がビーナツ型に変形し、もとに戻るといふ振動モードとグラフェンシート面内のモードであると理解される。いずれにしろ、ラマン散乱スペクトルを利用することによって単層ナノチューブの存在を簡単に判定することができ、またスペクトルの強度から存在量の定量判定もできる。このようにラマン散乱スペクトルの測定は、バルク状の単層ナノチューブを定量的に評価できる有効な手段である。

【0036】単層ナノチューブの分離・精製に先立ち、上述のアーク放電で合成した、単層ナノチューブを含むスス(原料)の評価を行った。原料ススのSEM写真図及びXRDパターン図を図1に示す。同図(a)のSEM写真図によれば、多くの単層ナノチューブのバンドル(束)が金属微粒子から放射状に成長しており、また単層ナノチューブと金属微粒子がアモルファスカーボンやフラーレンのようなカーボン物質で囲まれている様子が観察される。図1(b)のXRDパターン図からは、金属微粒子の他、フラーレンとグラファイトの存在も確認された。このようなススを用いて本発明の分離・精製方法を実施し、単層ナノチューブが分離・精製されていく状況、つまり各処理工程でどのような物質が取り除かれるかその状況を調べ、考察した。

【0037】(実施例1) 上述のようにして調製した単層ナノチューブ含有スス100mgを、還流器を備えたフラスコに500mlの蒸留水と共に入れて、373Kで12時間処理した。この処理は、水分子によってススに衝撃を与える処理であるため、以下「水熱衝撃処理」と称する。処理後のススはサブミクロン程度にまで粉碎されており、溶液は黒色の懸濁液(サスペンション)となった。その懸濁液をろ過し、333Kで12時間乾燥した。

【0038】水熱衝撃処理したススのSEM、XRDに

よる観察・測定結果を図2に示す。同図(a)はSEM写真を示す図、同図(b)はXRDパターンを示す図である。SEM写真について図1(a)のものと比較すると、単層ナノチューブの周りに付着していたものが洗い出されており、単層ナノチューブのバンドルが細くなったように見える。しかし、金属微粒子はそのまま残っている。またXRDパターン図を図1(b)のものと比較すると、グラファイトのピークが減少していることが分かる。このことから、ススの中に含まれる一部のグラファイト及び単層ナノチューブ表面のアモルファスカーボンが除去されたものと考えられる。

【0039】(実施例2)実施例1で得られた単層ナノチューブを含む残渣について、トルエンを使用して常法によりソックスレー抽出を行った。抽出後の残渣のSEM、XRDによる観察・測定結果を図3に示す。同図(a)はSEM写真を示す図、同図(b)はXRDパターンを示す図である。アーク放電で得られたスス中には約10%のフラーレンが含まれているが、フラーレンを除いたススのSEM写真では、金属微粒子の輪郭がより明確になっている。また残ったものは、単層ナノチューブと厚いアモルファス層で覆われた金属微粒子であると思われる。そのままでは金属微粒子を酸で除くことは困難と思われる。XRDパターン図によると、 $10^\circ$ から $20^\circ$ 付近に現れていたフラーレンのピークが消えており、フラーレンがほとんど抽出されたことが分かる。またグラファイトのピークが一層減少している事実からして、フラーレンの抽出と同時に水熱衝撃処理で分散したグラファイトの微粒子もトルエン抽出により有効に除かれていることが分かる。

【0040】(実施例3)実施例2で得られた単層ナノチューブを含むススを、 $470^\circ\text{C}$ の大気中で20分間焼成処理を行った。この処理でススの重量の約40%相当分が消失する。処理後のSEM、XRDによる観察・測定結果をそれぞれ図4、図5に示す。図4(a)はSEM写真の全体を示す図、同図(b)は(a)のSEM写真の左側端部を拡大した図、同図(c)は(a)のSEM写真の右側端部を拡大した図である。

【0041】図4(a)のSEM写真からは、前工程である抽出処理後の段階までは明瞭に確認されていた単層ナノチューブが見えづらくなっている。しかし、倍率をさらに上げて観察すると、同図(b)、同図(c)のように単層ナノチューブが集まった部分と、金属微粒子が集まった部分が存在することが確認された。

【0042】一方、XRDパターン図を示す図5をみると、Fe/Ni合金を示すピークが消えて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、NiOの酸化物のピークが新たに現れている。これらのことから、大気中での焼成処理によりFe/Ni合金は酸化物に変化し、その際、単層ナノチューブと金属微粒子が分離し、それぞれ集合体を形成したのと考えられる。

【0043】なお、図5には、グラファイトのピーク強度が若干増加している様子が見られるが、これは単層ナノチューブの一部がグラファイトに転化するという、むしろ好ましくない現象が生じたためと考えられる。しかし、この現象は、実施例1での水熱衝撃処理を繰り返したり、本実施例での焼成温度を下げることに、あるいはその両操作を併用することによって、単層ナノチューブのグラファイトへの転化を有効に防止できるので、特に問題となる事項ではない。

【0044】(実施例4)実施例3で得られた残渣を6MのHClを用いて酸処理し、大部分の金属複合物を洗い出した。この操作により、原料(当初調製した単層ナノチューブ含有スス)100mgから2mgの単層ナノチューブが得られた。図6に酸処理を行ったもののSEM写真を示す同図(a)はその全体図、同図(b)は(a)の一部を拡大した図を示す。同図(b)からは、わずかな微粒子が見られる以外、確認できるのは単層ナノチューブのバンドルのみであり、実施例3の焼成終了の段階で単層ナノチューブのバンドル表面に付着していた金属酸化物は、ほぼ完全に除去されていることが分かる。SEMでフォーカスを変えてどの部分をとっても、高純度の単層ナノチューブのみが観測された。このように酸処理を行うことによって、ほぼ完全な形で単層ナノチューブを単離することに成功した。

【0045】さらに、これらの処理で単層ナノチューブが壊れるなどの変化がないかどうかを調べるために、出発原料のススと分離した単層ナノチューブについて、ラマン散乱測定を行った。その結果であるラマン散乱スペクトルを示す図7に示す。同図(a)は原料ススについてのものを同図(b)は分離した単層ナノチューブについてのものを示す。出発原料のスス中に見られる $1350\text{cm}^{-1}$ 付近のアモルファスカーボンのピーク及び $1450\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 付近のフラーレンのピークは、単離した単層ナノチューブではノイズレベルにまで下がっており、単層ナノチューブ以外のカーボンはラマン測定では検出されなかった。

【0046】さらに、両者に共通してみられる $1575\text{cm}^{-1}$ 付近の分裂したピーク、即ち $1564\text{cm}^{-1}$ のピークと $1590\text{cm}^{-1}$ のピークの位置の変化はなく、単離した単層ナノチューブでは散乱強度が約5倍に向上している。このことから、水熱衝撃処理によって単層ナノチューブが壊れる等の変化は生じなかったことが証明された。さらに、単離した単層ナノチューブを高分解能TEMで観察した写真を図8、図9に示す。図8を見れば、単層ナノチューブが数本集まってバンドルを組んで伸びている様子がよくわかる。また、一連の処理によって単層ナノチューブが精製できることも容易に理解することができる。

【0047】しかし、さらにフォーカスを変えてよく観察すると、単層ナノチューブのバンドルの数カ所にグラ

ファイト層を持つカプセル状の粒子が付着しているように見える部分がある。図9は、その部分の高分解能TEM写真を示す図であり、図10はその部分の電子線回折像を示している。単層ナノチューブは、002面の回折リング(diffraction ring)が存在せず、特徴的な形をしている。その中で、いくつかのNi/Fe合金のスポットが現れている。TEM写真によれば、ほとんどのカプセルは空であり金属は認められないが、存在する合金はグラファイト層で完全に覆われており、HCl処理を施されても溶出ししないものと言える。含まれている金属の量をICP発光分析法で測定すると、Niが2.3重量%、Feが2.5重量%であることが判明した。

【0048】従って、この段階で金属を含まないナノカプセルの若干量を計算に入れないで単層ナノチューブの純度は95重量%に達していることが分かる。さらに、上記で観察された金属を含まないナノカプセルのほとんどは、そのグラファイトライク層がダメージを受けており、あるカプセルではその表面のグラファイトライク層が完全に破壊されていることが分かる。これは、水熱衝撃処理によりグラファイトライク層が破壊したものと考えられる。従って、予め水熱衝撃処理を施しておくことによって、後続の酸処理でナノカプセル化した金属粒子の多くが洗い出されることがわかる。

【0049】(実施例5) 実施例4で得られた単層ナノチューブの純度を上げるために蒸留水中で超音波洗浄を行った。単層ナノチューブのバンドルは絡み合っており容易に凝集沈降する一方、ナノカプセル及び金属内包ナノカプセルは浮上した。この操作を繰り返すことにより、全く損失なく単層ナノチューブの純度を99重量%又はそれ以上にまで高めることができた。これと同時に、金属内包ナノカプセルを完全に分離・精製することができた。

【0050】上記実施例では、請求項1～請求項5記載の単層ナノチューブの分離・精製方法を中心として説明したが、請求項6～請求項8記載の金属内包ナノカプセルの分離・精製方法については、その大部分の処理工程(超音波洗浄処理工程の前段階まで)が共通しており、共通する工程については単層ナノチューブの場合と同様に実施すればよく、さらに最終段階で超音波洗浄処理操作を施すことにより、金属内包ナノカプセルについて単層ナノチューブと同様の高純度かつ高収率の分離・精製効果を得ることができるとする。

【0051】(比較例) アーク放電によって得られたススに対して、実施例1の極性溶媒分子による衝撃処理つまり水熱衝撃処理を施すことなく、以降は実施例1の手順に従って、有機溶媒によるフラーレンの抽出、焼成処理及び酸処理して得られた単層ナノチューブのSEM写真を図11に示す。原料ススのSEM写真(図1(a))と比較すると、単層ナノチューブのバンドルが集まりやすくなっている様子は認められる。しかし、本発明方法

に従って、つまり水熱衝撃処理を施したススを同一条件で処理した単層ナノチューブのSEM写真を示す図6と比較すると、図11で見られる単層ナノチューブのバンドルのネットワークの状況は全く不鮮明であり、単層ナノチューブの分離・精製が全く進行していないことが分かる。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明のうち請求項1記載の発明によれば、予め単層ナノチューブ含有原料に対してミクロスコピックな分子衝撃を与えて原料と単層ナノチューブとの結合を弱めておくことにより、以後の一般的な処理操作を施すだけで高純度の単層ナノチューブを簡単に且つ効率良く分離・精製することができる。この結果、本発明方法は、単層ナノチューブの物性の解明のための実験研究に有益となり、また単層ナノチューブの量産化のための有益な指針を与えるものである。

【0053】また、請求項2記載の発明によれば、比較的簡単な処理工程の付加だけで、純度が約95重量%程度の単層ナノチューブを確実に分離・精製することができる。また、請求項3記載の発明によれば、フラーレンや微粒子状グラファイトの除去も行なわれ、請求項2記載の発明の効果を一層確実顕著なものとすることができる。また、請求項4記載の発明によれば、比較的簡単な処理工程の組み合わせの自由度が拡がり、単層ナノチューブの分離・精製方法汎用化の促進に寄与することができる。また、請求項5記載の発明は、請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の発明の構成に加えて、さらに必要に応じて超音波洗浄処理するようにしたので、99重量%又はそれ以上の純度の高い単層ナノチューブを確実に分離・精製することができる。

【0054】また、請求項6、請求項7及び請求項8記載の発明によれば、高純度の単層ナノチューブだけでなく、金属内包ナノカプセルを分離・精製することができる。この結果、これらの発明方法は、金属内包ナノカプセルの物性の解明のための実験研究に有益となり、また金属内包ナノカプセルの量産化のための有益な指針を与えるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明(実施例)で使用した原料ススについての観察図であり、(a)はSEM写真を示す図、(b)はXRDパターンを示す図である。

【図2】水熱衝撃処理後のススについての観察図であり、(a)はSEM写真を示す図、(b)はXRDパターンを示す図である。

【図3】トルエンによるソックスレー抽出後のススについての観察図であり、(a)はSEM写真を示す図、(b)はXRDパターンを示す図である。

【図4】ソックスレー抽出後、さらに470°Cの大気中で20分間焼成処理したもののSEM写真を示す図であり、(a)はその全体図、(b)は(a)の左側端部

を拡大した図、(c)は(a)の右側端部を拡大した図である。

【図5】焼成処理後のXRDパターンを示す図である。

【図6】焼成処理後、さらに酸処理したもののSEM写真を示す図であり、(a)はその全体図、(b)は(a)の一部を拡大した図である。

【図7】焼成処理後、さらに酸処理したもののラマン散乱スペクトルを示す図であり、(a)は原料ススについてのもの、(b)は分離した単層ナノチューブについてのものを示す図である。

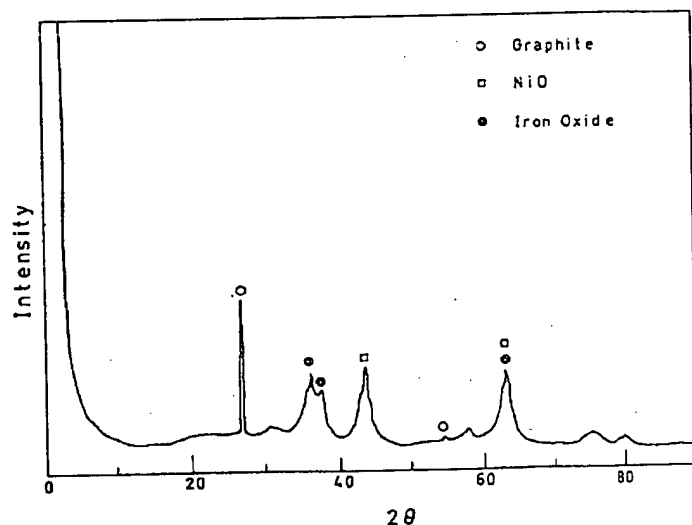
【図8】分離・精製した単層ナノチューブの高分解能TEM写真を示す図である。

【図9】分離・精製した単層ナノチューブのうち、金属内包ナノカプセルが残っている部分の高分解能TEM写真を示す図である。

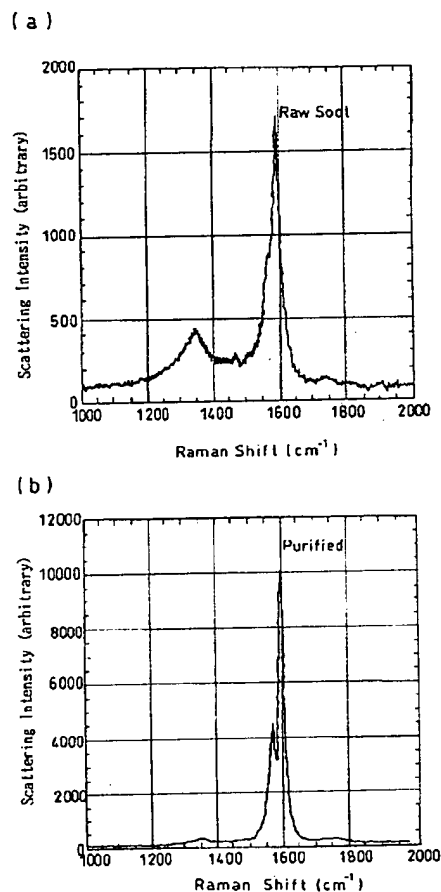
【図10】図9における高分解能TEM写真の電子線回折像を示す図である。

【図11】水熱衝撃処理を行わないで分離・精製した場合の単層ナノチューブのSEM写真を示す図である。

【図5】



【図7】



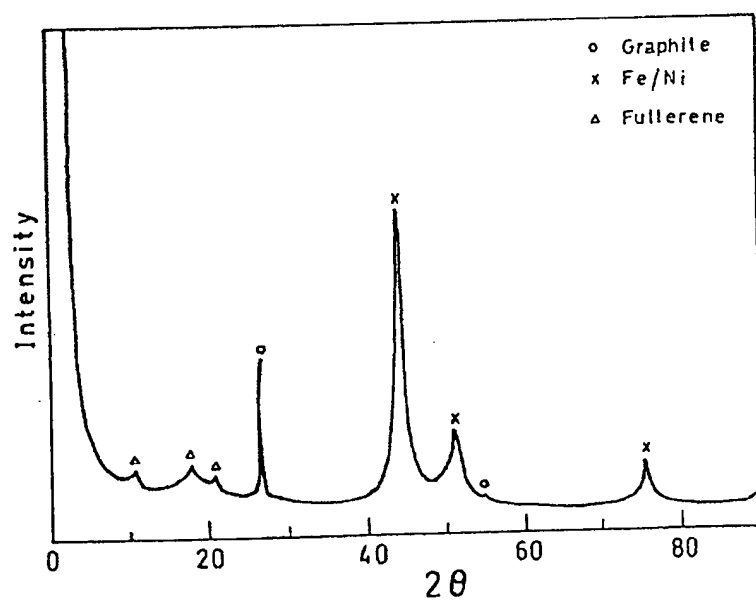
【図1】

図面代用写真

(a)



(b)



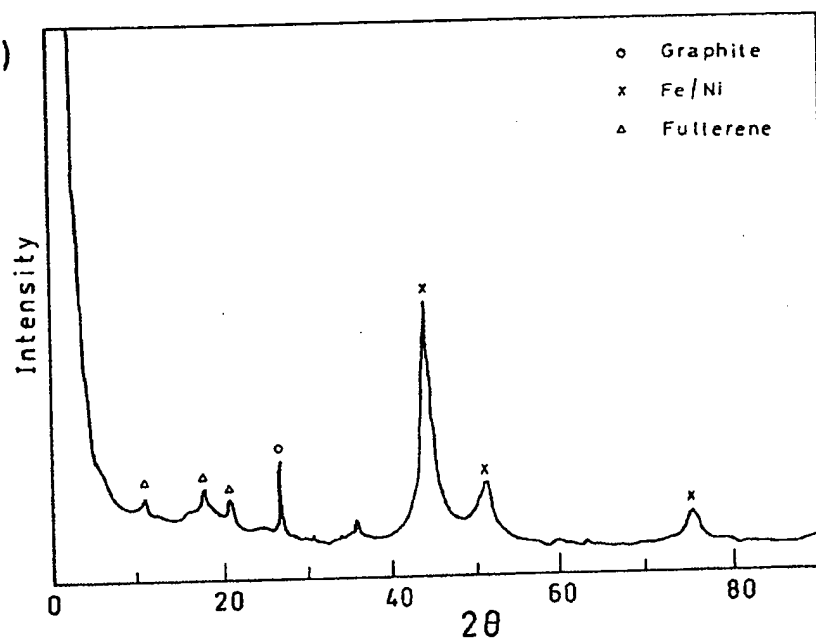
【図2】

図面代用写真

(a)



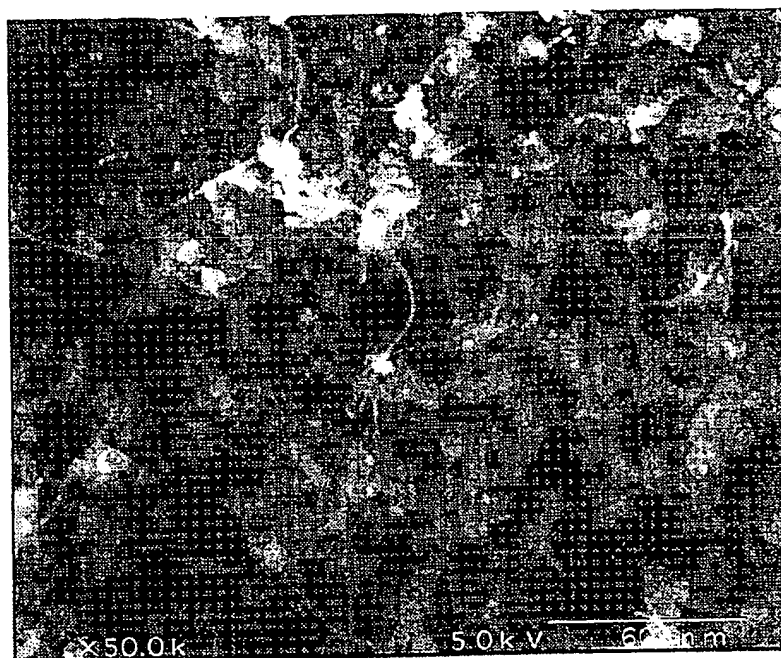
(b)



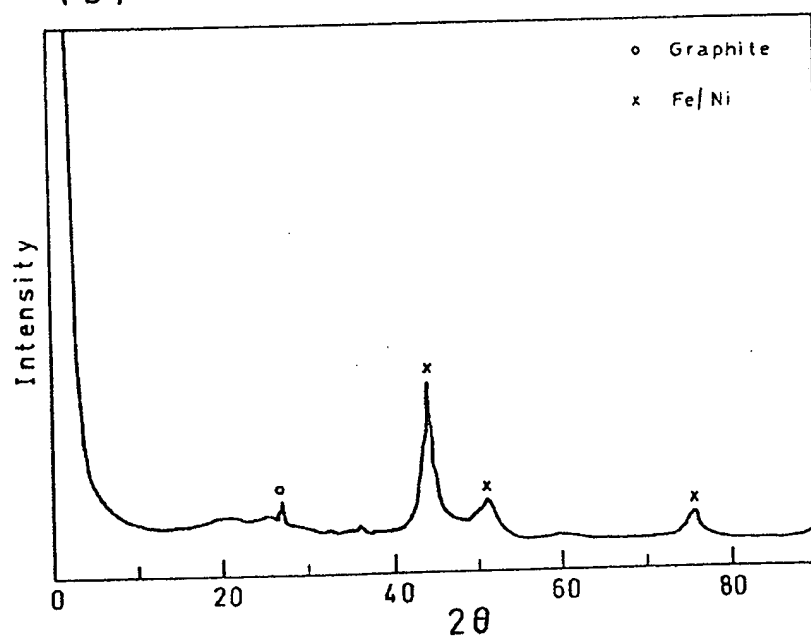
【図3】

断面代用写真

(a)



(b)



【図4】

図面代用写真

(a)



(b)



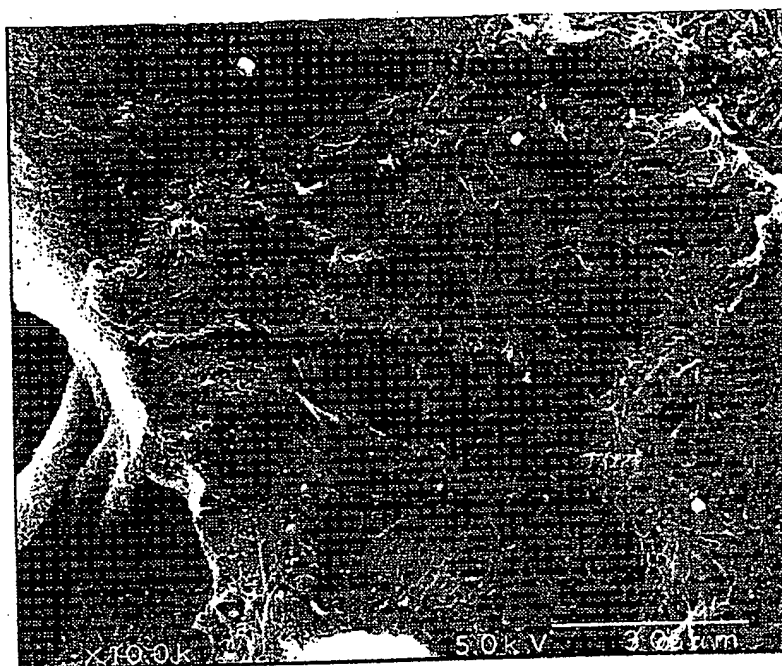
(c)



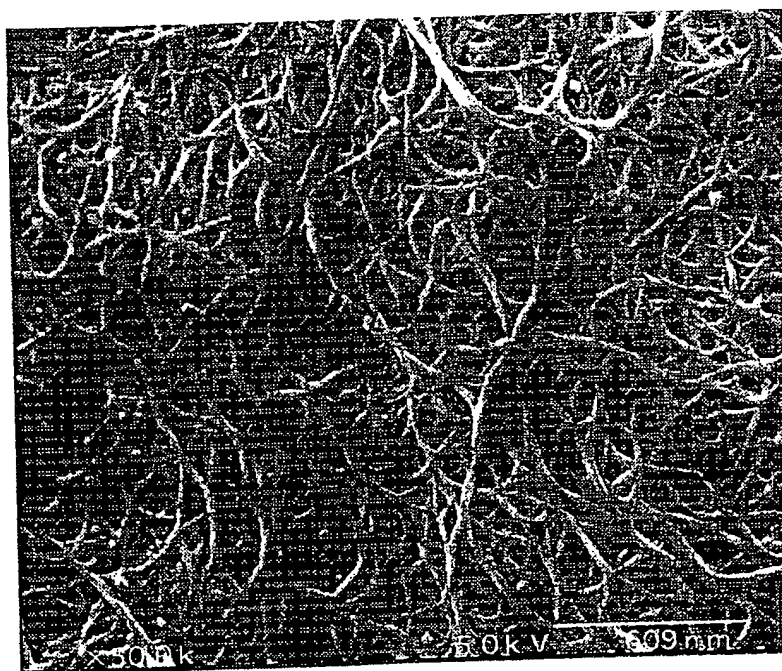
【図6】

図面代用写真

(a)

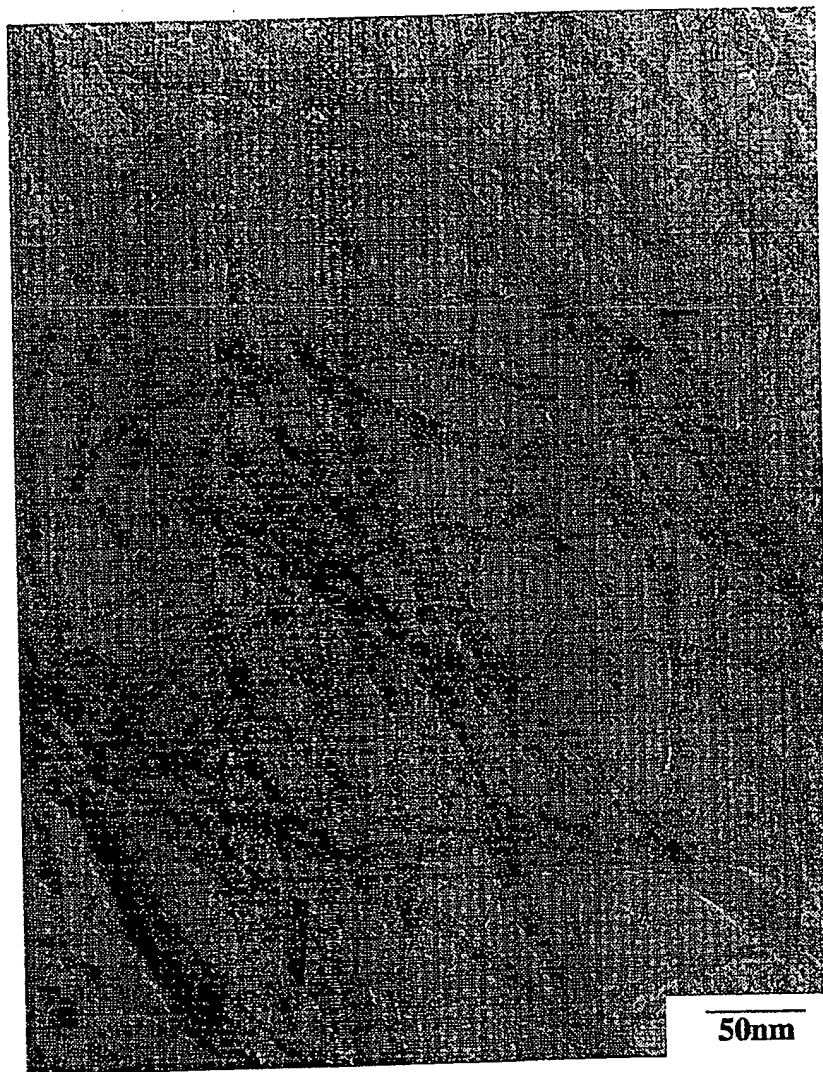


(b)



【図8】

図面代用写真



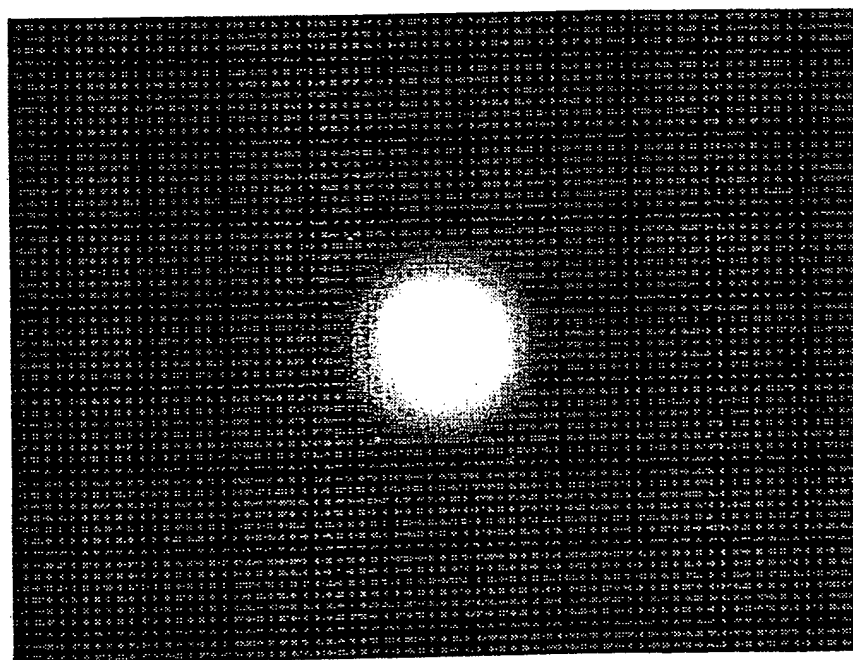
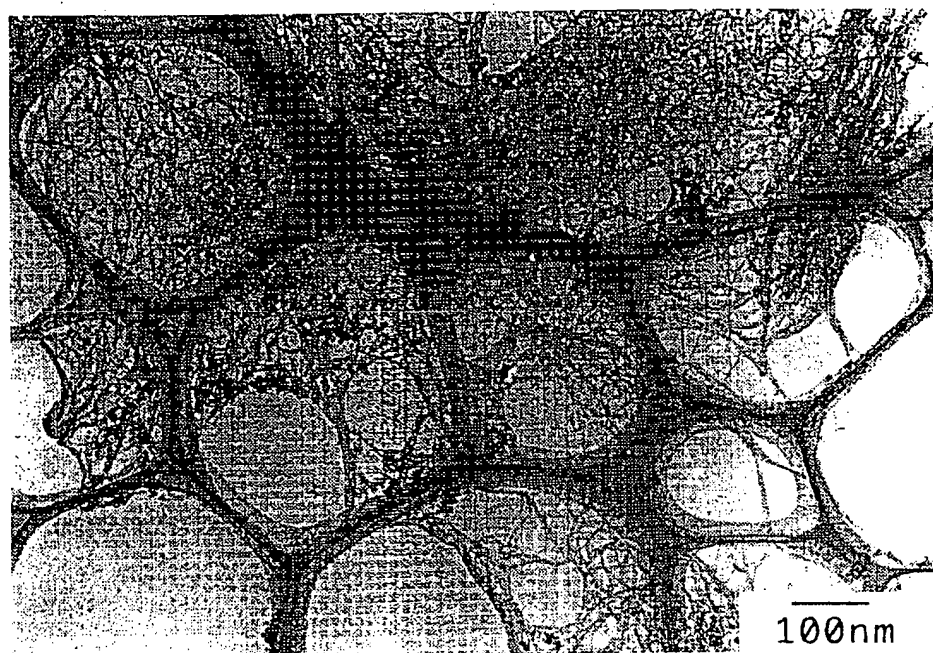
【図9】

図面代用写真



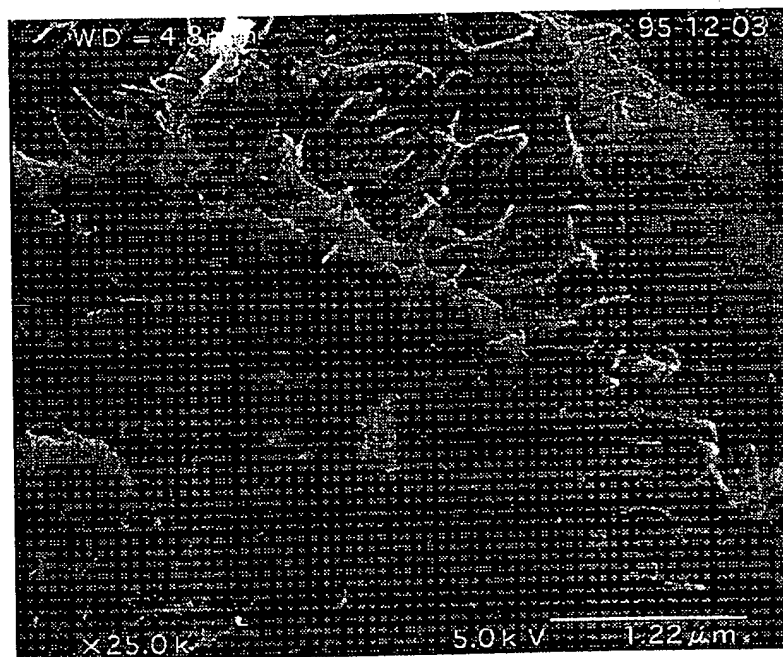
【図10】

図面代用写真



【図11】

図面代用写真



## フロントページの続き

(72)発明者 バラチャンドラン ジェヤデワン

秋田県秋田市山王7丁目10-9

(72)発明者 高橋 英志

宮城県仙台市青葉区栗生1-7-10 カメ  
ハウス201

(72)発明者 後藤 崇

岡山県岡山市立川町7-23 同和鉱業株式  
会社平成寮33号

(72)発明者 東城 哲朗

香川県三豊郡大野原大字中姫2181-2 東  
洋炭素株式会社内

(72)発明者 曾我部 敏明

香川県三豊郡大野原大字中姫2181-2 東  
洋炭素株式会社内

(72)発明者 浮田 茂幸

香川県三豊郡大野原大字中姫2181-2 東  
洋炭素株式会社内

(72)発明者 長澤 健

東京都文京区湯島2-10-10 東洋炭素株  
式会社内